

Urea hydrolysis to generate ammonia for reducing nitrogen oxides in an exhaust gas catalytic converter comprises reacting urea with a side stream of exhaust gas

Veröffentlichungsnummer DE19913462

Veröffentlichungsdatum: 2000-09-28

Erfinder DOERING ANDREAS (DE)

Anmelder: MAN NUTZFAHRZEUGE AG (DE)

Klassifikation:

- Internationale: B01D53/94; F01N3/20

- Europäische: F01N3/20C; B01D53/94F2D; B01D53/94Y; F01N3/20D

Aktenzeichen: DE19991013462 19990325

Prioritätsaktenzeichen: DE19991013462 19990325

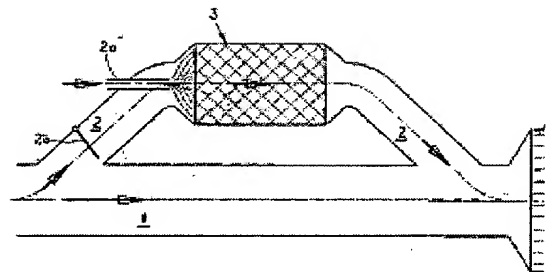
Auch veröff



EP1

Zusammenfassung von DE19913462

Process for hydrolyzing urea to generate ammonia (NH₃) for reducing nitrogen oxides (NO_x) in an exhaust gas catalytic converter. Process for hydrolyzing urea to generate ammonia (NH₃) for reducing nitrogen oxides (NO_x) in an exhaust gas catalytic converter comprises withdrawing a side stream of exhaust gas from an exhaust pipe region upstream of the catalytic converter, mixing the side stream with metered amounts of urea or an aqueous urea solution, introducing the mixture into a thermal hydrolysis reactor for converting urea to NH₃ and carbon dioxide (CO₂), and reintroducing the NH₃-laden side stream into the exhaust pipe at a point upstream of the catalytic converter. An Independent claim is also included for apparatus for carrying out the process, in which the amount of side stream withdrawn is regulated by a throttle valve controlled by drive elements (no details given).



THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Off nl gungsschrift
10 DE 199 13 462 A 1

51 Int. Cl. 7:
B 01 D 53/94
F 01 N 3/20

21 Aktenzeichen: 199 13 462.6
22 Anmeldetag: 25. 3. 1999
43 Offenlegungstag: 28. 9. 2000

DE 199 13 462 A 1

71 Anmelder:
MAN Nutzfahrzeuge AG, 80995 München, DE

72 Erfinder:
Döring, Andreas, Dipl.-Ing., 90403 Nürnberg, DE

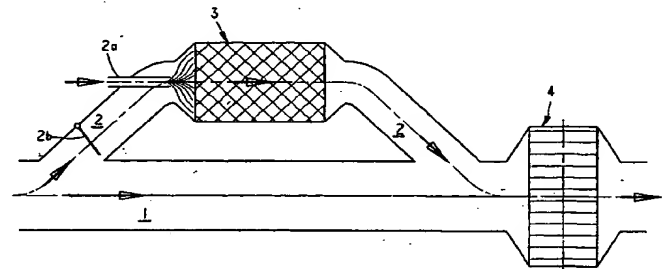
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 196 51 212 C2
DE 42 00 514 A1
EP 05 58 452 A1
WO 98 43 732 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur thermischen Hydrolyse und Dosierung von Harnstoff bzw. wässriger Harnstofflösung in einem Reaktor

57 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur thermischen Hydrolyse und Dosierung von Harnstoff, bzw. wässrige Harnstofflösung in einem Reaktor. Zur Reduktion gebildeter Stickoxide im Abgas von Brennkraftmaschinen bedient man sich der Umsetzung mit Ammoniak, welches durch eine chemische Umsetzung in einem Reaktor 3 aus Harnstoff gebildet wird. Diese Umsetzung benötigt aber eine gewisse Reaktionszeit. Erfindungsgemäß wird diese Reaktionszeit durch Erhöhung der Verweilzeit des Harnstoffes im Reaktor 3 erreicht. Zu diesem Zweck wird aus dem Abgasstrang 1 ein Teilstrom 2 entnommen und zur Bildung von NH_3 im Reaktor 3 herangezogen. Durch die geringere Abgasmenge im Teilstrom 2 ist die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor gering und die Verweilzeit zur Umsetzung des Harnstoffes entsprechend groß. Der Teilstrom 2 wird nach dem Reaktor 3 wieder dem Abgasstrang 1 zugemischt und das gebildete NH_3 kann im nachgestalteten SCR Katalysator 4 zur Reduktion von NO_x herangezogen werden.



DE 199 13 462 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren gemäß dem Gattungsbegriff des Patentanspruches 1.

Zur Reduktion von NO_x in Abgasen von Brennkraftmaschinen ist es bekannt, dem Abgasstrom dosiert Harnstoff beizumischen. Durch die Hydrolyse des Harnstoffes entsteht CO₂ und NH₃, wobei NH₃ in der Lage ist Stickoxide selektiv zu Stickstoff zu reduzieren. Schwierigkeiten bereitet bei diesem Verfahren die homogene Verteilung und Dosierung, sowie die vollständige Zersetzung des Harnstoffes im Abgas. Ein direkter Einsatz von NH₃ zur Reduktion der Stickoxide des Abgases ist bei Fahrzeugen nicht möglich, da Ammoniak unter das Gefahrgut fällt.

Aufgabe der Erfindung ist es, Harnstoff in einem Reaktor möglichst vollständig in Ammoniak zu überführen und die Menge von Ammoniak der Stickoxiddkonzentration im Abgas anzupassen.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1.

Dadurch, daß man nur einen Teilstrom vom Abgas für die Hydrolyse abzweigt, ist es möglich, die Verweilzeit des Harnstoffes im Reaktor wesentlich auszudehnen, so daß genügend Zeit für die Spaltung in NH₃ und CO₂ verbleibt.

Vorteilhafte Verfahrensmerkmale zur Umsetzung des Harnstoffes im Reaktor und zur Dosierung des NH₃ im Abgas kann man den Unteransprüchen 2 bis 4 entnehmen.

Die Ansprüche 5 bis 15 beinhalten vorteilhafte Vorrichtungsmerkmale zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 4.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, die Hydrolyse von Harnstoff im Reaktor so zu verbessern, daß möglichst viel in NH₃ umgesetzt wird.

Zu diesem Zweck wird nicht der gesamte Abgasstrom durch den Reaktor geschickt, sondern nur ein Teilstrom, so daß genügend Verweilzeit im Reaktor verbleibt, um den Harnstoff unter der Wärmeeinwirkung des Abgases und dem aus der Verbrennung im Abgas enthaltenen Wasserdampf in NH₃ und CO₂ umzusetzen.

Zur Verbesserung der Umsetzung ist es vorteilhaft, den Reaktor katalytisch zu beschichten.

Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens sind in Zeichnungen dargestellt. Es zeigt:

Fig. 1 einen Längsschnitt durch einen Reaktor mit Abzweigung eines Teilstromes vom Abgasstrang

Fig. 2 einen Längsschnitt durch einen Reaktor mit Einbindung in den Abgasstrang

Fig. 3 einen Schnitt III-III durch den Reaktor

Fig. 4 einen Längsschnitt durch den in den Abgasstrang integrierten Reaktor großer Länge

Fig. 5 einen Längsschnitt durch den Abgasstrang mit mehreren in Reihe angeordneten Reaktoren und partieller Rückführung eines mit NH₃ angereicherten Teilstromes in den Abgasstrang

Fig. 6 einen Längsschnitt durch den Abgasstrang mit Reaktor und in den Reaktor integrierten Gleichstromwärmetauscher

Fig. 7 einen Längsschnitt durch den Abgasstrang mit Reaktor und einem in den Reaktor integrierten Kreuzstromwärmetauscher

Fig. 8 einen Längsschnitt durch den Abgasstrang mit Kreuzstromwärmetauscher zwischen zwei in Reihe geschalteten Reaktoren

Fig. 9 eine Regelvorrichtung für die vom Abgasstrang abgezweigte Teilmenge zum Reaktor

Fig. 10 eine durch Strömungskräfte selbststeuernde Regelvorrichtung für die abgezweigte Teilmenge

Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel für die Durchfüh-

rung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Hydrolyse von Harnstoff bzw. wässriger Harnstofflösung und einer dosierten Zugabe zu einem Teilstrom 2 des Abgasstranges 1. Der allgemeine Erfindungsgedanke ist darin zu sehen, daß die Zugabe des Reduktionsmittels über ein Rohr 2a in den Teilstrom 2 erfolgt, der vom Abgasstrang 1 abzweigt. Die Menge des abgezweigten Teilstromes 2 kann durch eine Drosselklappe 2b geregelt werden. Dadurch, daß nur ein Teilstrom 2 durch einen Reaktor 3 geführt wird, verbleibt für die Hydrolyse eine ausreichende Verweilzeit. So ist beispielsweise ab einer Raumgeschwindigkeit von ca. 60000 l/h bei Temperaturen um 350°C keine quantitative Umsetzung des Harnstoffes mehr möglich. Unter Raumgeschwindigkeit versteht man hier den Quotienten aus dem Abgasvolumenstrom und dem Katalysatorvolumen des Reaktors 3. Dies würde bedeuten, daß für die Reduktion von NO_x im Abgasstrang von Nutzfahrzeugen mit einem üblichen Abgasvolumenstrom von ca. 1700 Nm³/h ein Katalysatorvolumen von ungefähr 28 l notwendig wäre, das kaum unterzubringen ist. Dadurch, daß die Dosierung des Harnstoffes in den Teilstrom 2 erfolgt, kann die Verweilzeit zur Umwandlung in NH₃ und CO₂ im Reaktor 3 wesentlich gesteigert und die Vollständigkeit dieser Umwandlung außerordentlich verbessert werden. Nach dem Durchlaufen des Reaktors 3 wird der abgezweigte und nun mit NH₃ beladene Teilstrom 2 wieder dem Abgasstrang 1 zugeführt. Stromab durchläuft das mit NH₃ beladene Abgas einen für die selektive katalytische Reduktion ausgebildeten sogenannten SCR Katalysator 4, in dem die Umsetzung des NO_x mit NH₃ zu N₂ und H₂O erfolgt.

Eine weitere Verbesserung der Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 2 gezeigt. Die Verdampfung der Harnstofflösung und die endotherme Hydrolyse des Harnstoffes entziehen dem Abgas viel Wärme. Um den Teilstrom 2 in einer für die Hydrolyse im Reaktor 3 optimalen Größenordnung zu halten wird dieser direkt in den Abgasstrang 1 eingebunden. Der Reaktor wird an seiner Umfangsfläche mit Heizrippen 5 versehen, so daß der Reaktor von außen zusätzlich mit Wärme aus dem Abgas beaufschlagt wird. Der für die Hydrolyse erforderliche Wärmebedarf ist also unabhängig vom Teilstrom 2. Hinter dem Reaktor 3 wird der Teilstrom 2 wieder dem Abgasstrang 1 zugemischt und durch den SCR-Katalysator 4 zur Reduktion der Stickoxide geleitet.

Fig. 3 zeigt im Querschnitt III-III den Reaktor 3, welcher vollständig in den Abgasstrang 1 eingebaut ist. An seiner Umfangsfläche weist der Reaktor 3 Heizrippen 5 auf, durch welche Wärme aus dem Abgas auf den Reaktor 3 übertragen wird.

Fig. 4 zeigt eine weitere Möglichkeit den Reaktor 3 zu verkleinern und direkt in den Abgasstrang 1 zu integrieren. Durch das hohe Verhältnis von Länge zu Durchmesser von mehr als 10 wird eine lange Verweilzeit und zugleich eine große wärmetauschende Oberfläche auf der äußeren Umfangsfläche des Reaktors 3 erzielt. Der stromab angeordnete SCR Katalysator ist hier nicht dargestellt.

Die Verringerung der Gasgeschwindigkeit im Teilstrom kann im stark instationären Betrieb zu Problemen führen. Diese werden durch die unterschiedlichen Gaslaufzeiten im Haupt- und Teilstrom verursacht, so daß die Reaktion des Hauptstroms auf Laständerungen der Brennkraftmaschine deutlich schneller erfolgt als die des Teilstroms. Das hat zur Folge, daß die vom Teilstrom zur Verfügung gestellte Ammoniakmenge immer der vom Hauptstrom benötigten hinterher hinkt. Um das Anspruchsverhalten des Reaktors 3 zu verbessern wird dieser nach Fig. 5 deshalb in kleinere Reaktoreinheiten 3a, 3b, 3c aufgeteilt und gasförmige Hydrolyseprodukte bereits vor dem Ende des Reaktors, nämlich zwi-

schen den Einheiten dem Hauptstrom zugemischt.

Um die vom Abgasstrang 1 auf den Teilstrom 2 übertragbare Wärme zu steigern kann ein Wärmetauscher nach Fig. 6 direkt in den Reaktor 3 integriert werden. Der Wärmetauscher ist als Gleichstromwärmetauscher ausgebildet und besteht aus Bohrungen 5a die den Reaktor 3 konzentrisch zu seiner Achse in Längsrichtung durchdringen.

Nach Fig. 7 kann der Wärmetausch zwischen dem Abgasstrang 1 und dem Teilstrom 2 im Reaktor 3 durch einen Kreuzstromwärmetauscher erfolgen. Dieser ist in den Reaktor 3 integriert und besteht aus Kanälen 5b die den Reaktor 3 schräg zum Teilstrom 2 durchdringen und Wärme aus dem Abgasstrang 1 auf den Teilstrom 2 übertragen.

Nach Fig. 8 ist der Kreuzstromwärmetauscher zwischen zwei Reaktoren 3a, 3b angeordnet. Der Vorteil besteht in der billigeren Herstellung. Die Reaktoren 3a, 3b bleiben unverändert, da die Bohrungen 5b in den Zwischenraum eingebracht werden.

Besonders bei der Verwendung von Harnstoff-Wasser-Lösung bietet sich die Möglichkeit an, das Wasser durch Mikrowellen, also elektromagnetische Wellen, zu verdampfen, so daß nur noch die Reaktionsenthalpie für die Harnstoffhydrolyse aufgebracht werden muß.

Soll die durch den Hydrolysekatalysator geführte Abgasmasse auch bei starken Schwankungen von Abgasmasse und -temperatur optimal an das Umsetzungsvermögen des Katalysators angepaßt werden, so kann dies durch eine Veränderung der aus dem Gesamtabgasstrom entnommene Teilstrom 2 mit Hilfe einer Drosselvorrichtung 2b (Fig. 1) und Regelvorrichtung erreicht werden. Ein Ausführungsbeispiel ist in den Fig. 9 und 10 gegeben: Die für jeden Betriebszustand der Brennkraftmaschine optimale Abgasmasse bei bestimmten Katalysatortemperaturen kann im Labor oder an einer Referenzbrennkraftmaschine ermittelt und diese Werte dann in Kennfeldern abgelegt werden. Während des Betriebs wird nach Fig. 9 die jeweilige Abgasgeschwindigkeit und/oder -temperatur und/oder Abgasdruck aus Werten, die ein elektronisches Motorsteuergerät 8 liefert und/oder aus Sensoren 10 bestimmt. In Verbindung mit den abgelegten Kennfeldern wird dann mit Hilfe eines elektronischen Steuergerätes 11 die optimale Drosselklappenstellung ermittelt und mit Hilfe eines Antriebselements 12 eingeregelt. Werden große Abgasmassenströme durch den Reaktor 3 (Fig. 1) angestrebt, so wird die Drosselklappe 2b so angestellt, daß ein großer Anteil des Gesamtabgases als Teilstrom 2 durch den Reaktor geleitet wird, während bei niedrigen die Drosselklappe 2b den freien Querschnitt des Teilstromkanal verkleinert und somit den durch den Reaktor geleiteten Teilstrom verringert. Da durch die Steuerung des Abgasmassenstromes durch den Reaktor stets dessen optimaler Betriebspunkt bei gegebener Abgastemperatur eingestellt werden kann, ist eine weitere Verkleinerung des Reaktors realisierbar. Im stark instationären Betrieb kann zusätzlich eine Korrektur über die Laständerungsgeschwindigkeit erfolgen.

Will man auf eine elektronische Regelung und externe Antriebselemente verzichten, so ist es nach Fig. 10 auch möglich, die Drosselklappe 2b so auszulegen, daß sich ihre Stellung im Teilstrom 2 je nach Strömungszustand selbständig ändert. An der Drosselklappe 2b ist eine Vorrichtung angebracht, zweckmäßigerweise eine Feder 13, die der durch die Strömung auftretenden Kraft entgegenwirkt, so daß durch das sich einstellende Kräftegleichgewicht eine definierte Drosselklappenstellung ergibt. Die Feder 13, die einerseits mit der beweglich gelagerten Drosselklappe 2b und andererseits mit der Kanalwand 14 verbunden ist, wird entsprechend vorgespannt. Ist die Strömungsgeschwindigkeit Null, wird die Drosselklappe 2b durch die Federkraft gegen eine Sperre 15 gedrückt. Bei zunehmender Abgasströmung

wird die Drosselklappe 2b ausgelenkt und somit der freie Querschnitt verringert, es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der durch den Strömungswiderstand induzierten Kraft und der Rückstellkraft der Feder 13 ein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Hydrolyse und Dosierung von Harnstoff, bzw. wässriger Harnstofflösung in einem Reaktor mittels des Abgases einer Brennkraftmaschine, wobei der Harnstoff vor dem Reaktor über ein Rohr dem Abgas dosiert beigemischt wird und als Produkt der Hydrolyse $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ gebildet werden und das NH_3 der Reduktion von NO_x in einem nachgeschalteten SCR-Katalysator dient, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem Abgasstrang (1) stromauf des SCR-Katalysators (4) ein Teilstrom (2) des Abgases entnommen und durch den Reaktor (3) geleitet wird, und daß der nach der Hydrolyse im Reaktor (3) mit NH_3 beladene Teilstrom (2) ebenfalls noch stromauf des SCR-Katalysators (4) wieder in den Abgasstrang (1) zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Verbindung mit einer Referenz-Brennkraftmaschine ermittelten maschinenspezifischen Werte für die Abgasmenge und/oder Abgastemperatur und/oder Abgasdruck für die Bestimmung der in jedem Betriebszustand optimalen Menge des Teilstromes (2) herangezogen und danach diese Menge eingeregelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im stark instationären Betrieb eine Korrektur der entnommenen Teilstrommenge über die Laständerungsgeschwindigkeit, z. B. ermittelt aus der Einspritzmengen-, Gaspedalstellungs- oder Ladeluftdruckänderung und/oder aus Abgastemperaturschwankungen und/oder aus NO_x -Konzentrationsänderungen, entweder aus Kennfeldern bestimmt oder durch Sensoren (11) gemessen, erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse an einem katalytisch beschichteten Reaktor (4) erfolgt.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Regelung der Teilstrommenge über eine mit Hilfe von Antriebselementen (12) angesteuerte Drosselklappe (2b) erfolgt.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine spezielle Lagerung und Formgebung der Drosselklappe (2b) die Regelung der Teilstrommenge durch die Strömung selbst erfolgt.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (3) thermisch in den Hauptabgasstrom eingebunden ist, wobei der Wärmeübergang durch Heizrippen (5) und/oder strukturierte Oberflächen verbessert werden kann.
8. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Reaktorlänge zu Reaktorquerschnitt größer als 10 ist und so ein direkter Einbau des Reaktors (3) in den Abgasstrang (1) möglich wird.
9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (3) selbst als Wärmetauscher ausgelegt wird, der dem Hauptabgasstrom Wärme entzieht und der Wärmetauscher aus Bohrungen (5a) gebildet wird, welche den Reaktor 3 konzen-

trisch zu seiner Achse in Längsrichtung durchdringen.

10. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des Teilstromes (2) durch den Hauptstrom in einzelnen kleinen Reaktoren (3a bis 3c) geschieht und die Hydrolyseprodukte bereits zwischen den einzelnen Reaktoren (3a bis 3c) dem Hauptstrom zugemischt werden.

11. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (3) selbst als Wärmetauscher ausgebildet ist und der Wärmetauscher aus Kanälen (5b) gebildet wird, welche den Reaktor (3) schräg zur Richtung des Teilstromes (2) durchdringen und so Wärme aus dem Abgasstrang (1) auf den Teilstrom (2) übertragen wird.

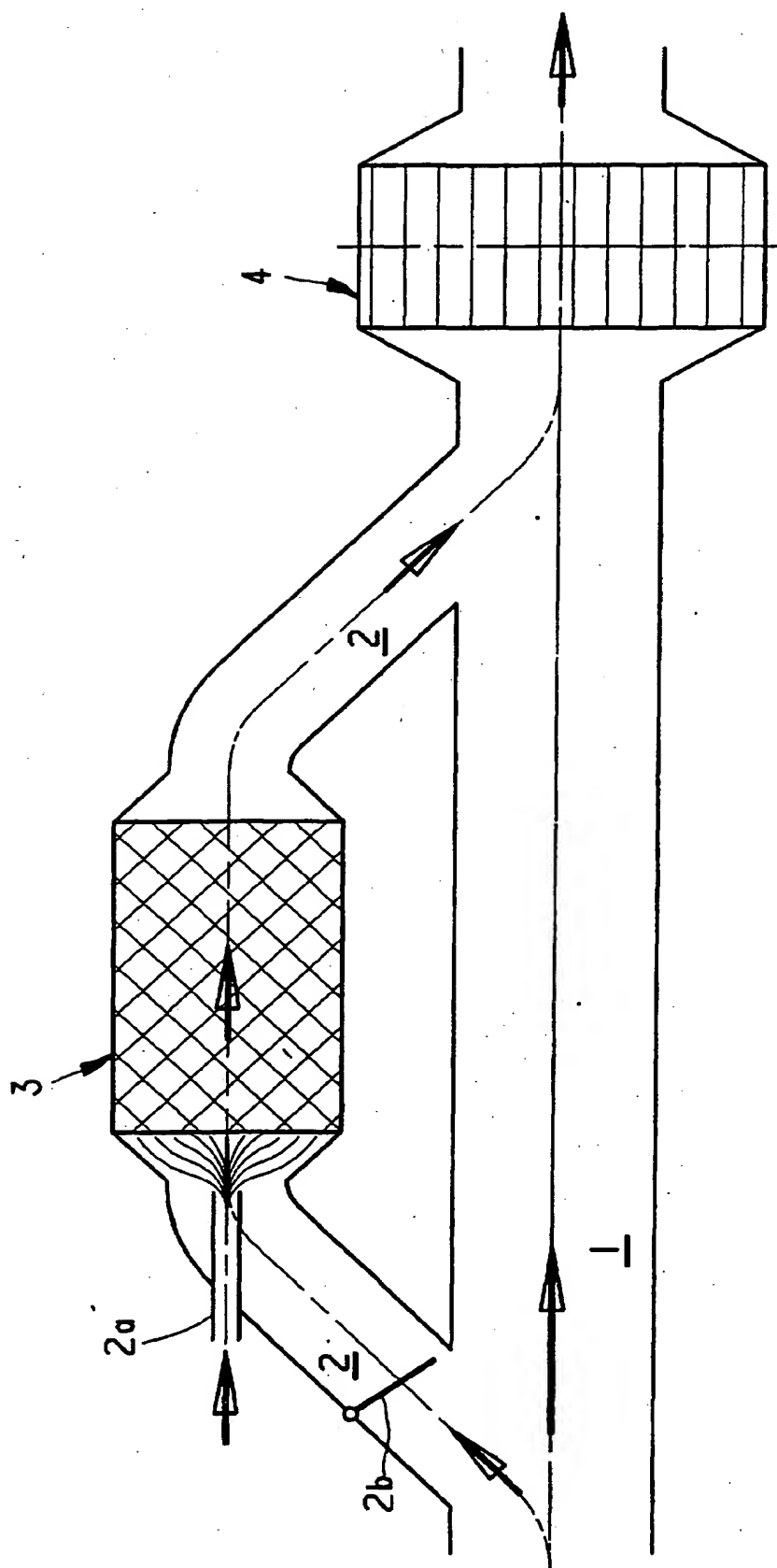
12. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher zwischen zwei Reaktoren (3a, 3b) angeordnet ist und der Wärmetauscher aus Kanälen (5b) gebildet wird, welche den Raum zwischen den Reaktoren (3a, 3b) schräg zur Richtung des Teilstromes (2) durchdringen und so Wärme aus dem Abgasstrang (1) auf den Teilstrom (2) übertragen wird.

13. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilstrom (2) elektrisch beheizt wird.

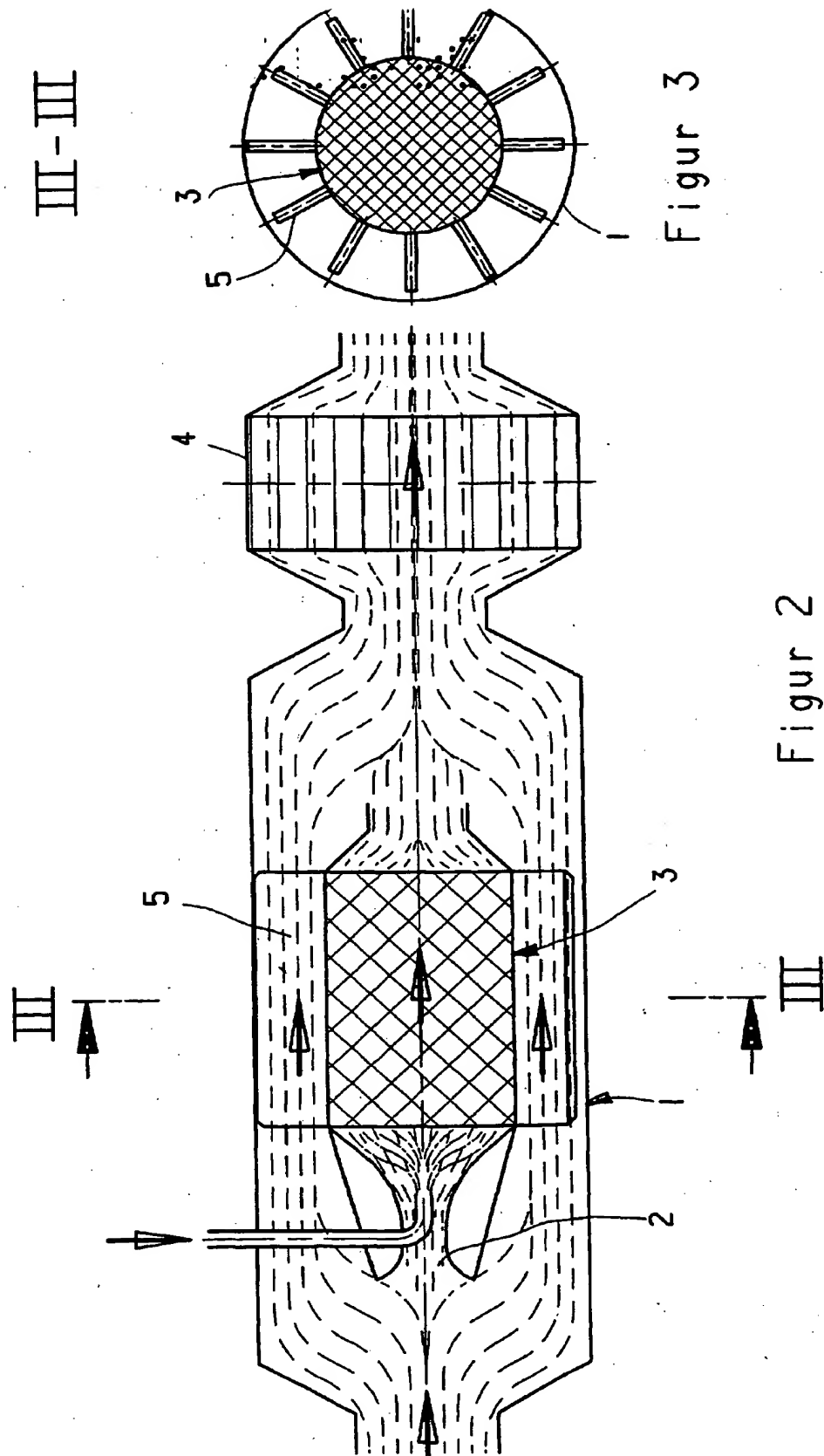
14. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (3) elektrisch beheizt wird.

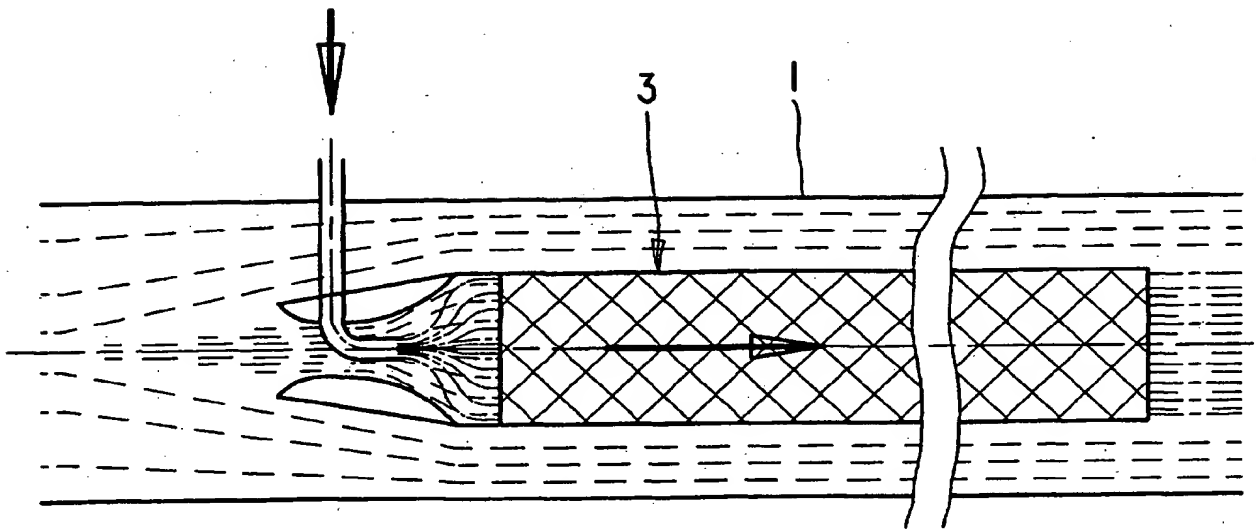
15. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Teilstrom (2) elektromagnetische Energie zugeführt wird.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

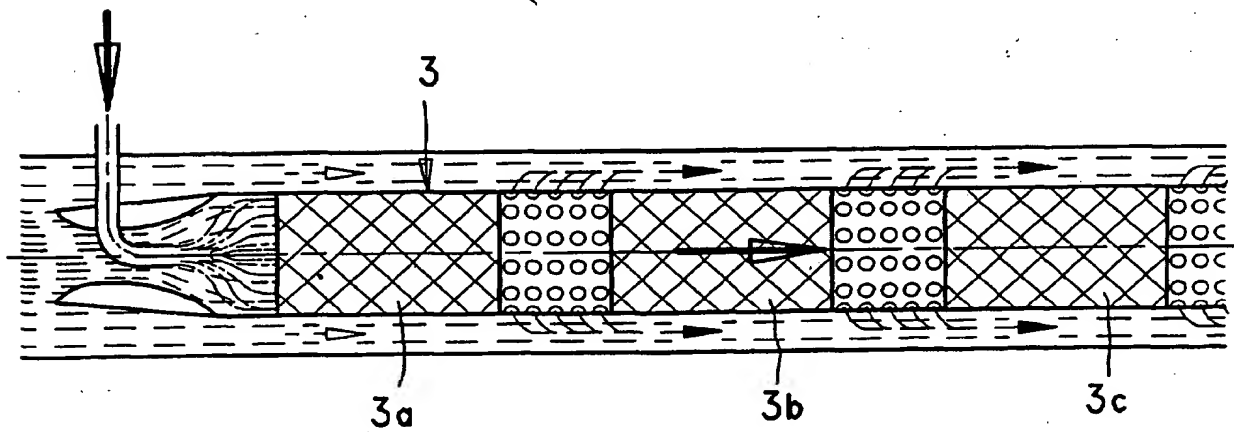


Figur 1

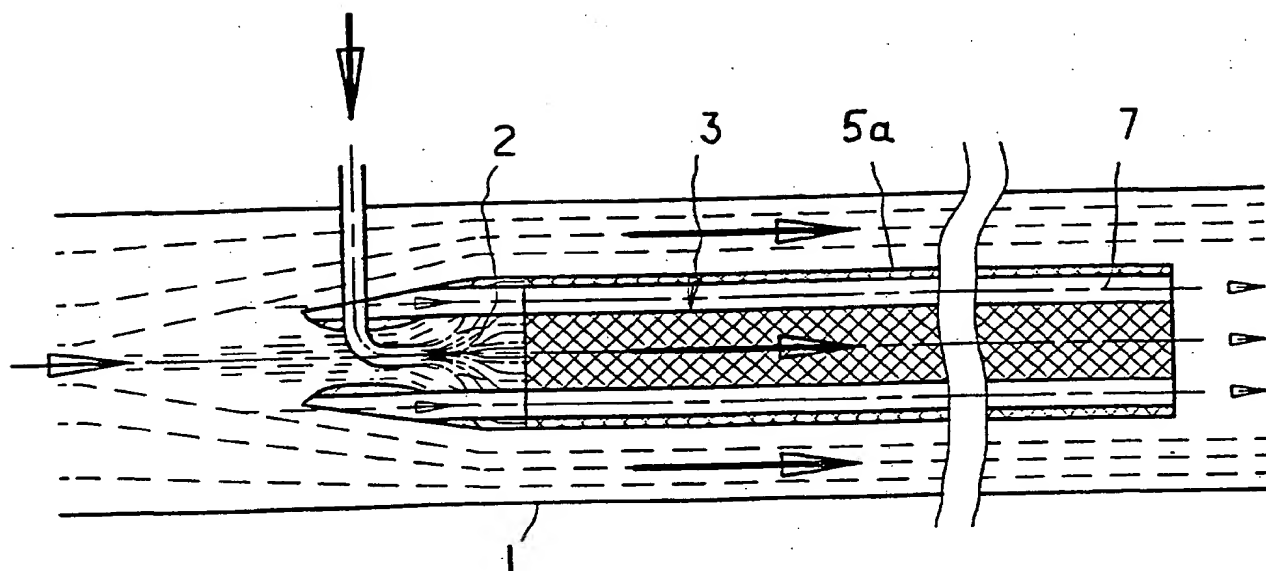




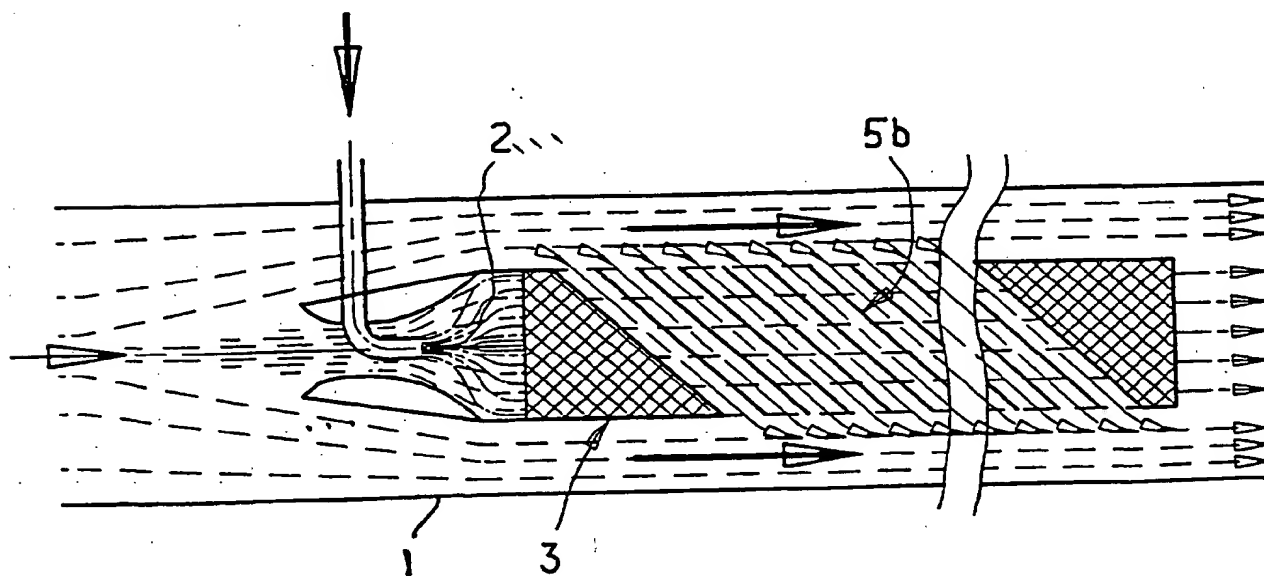
Figur 4



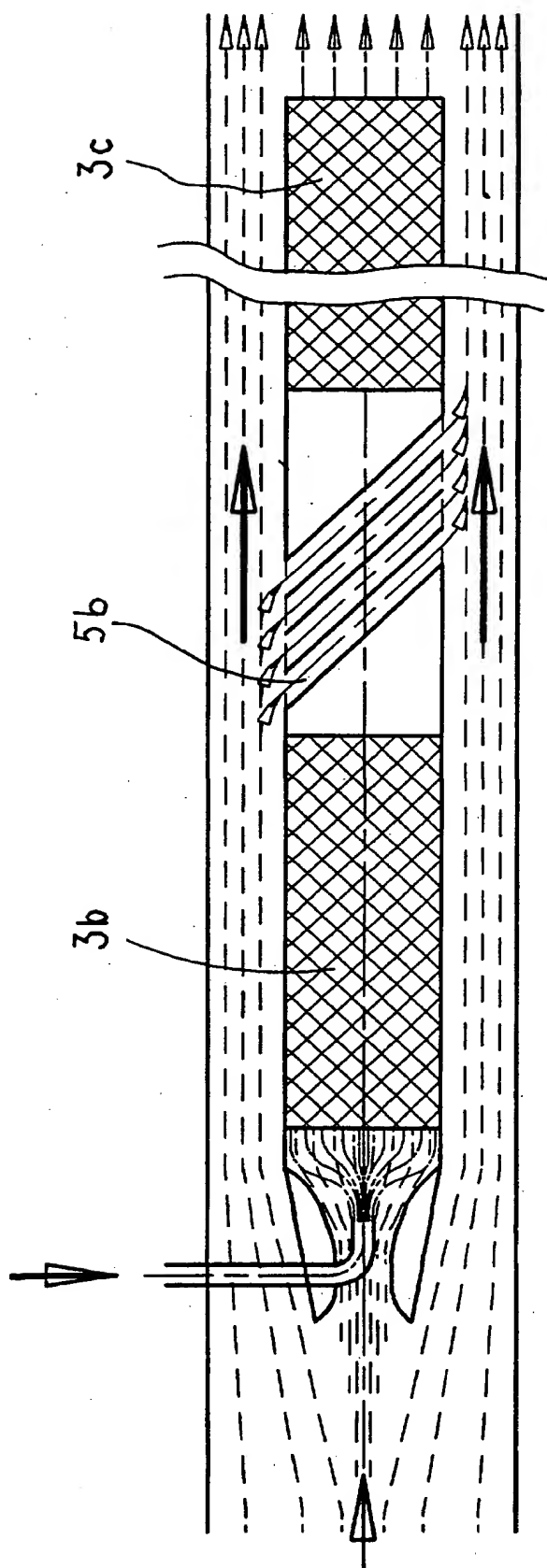
Figur 5



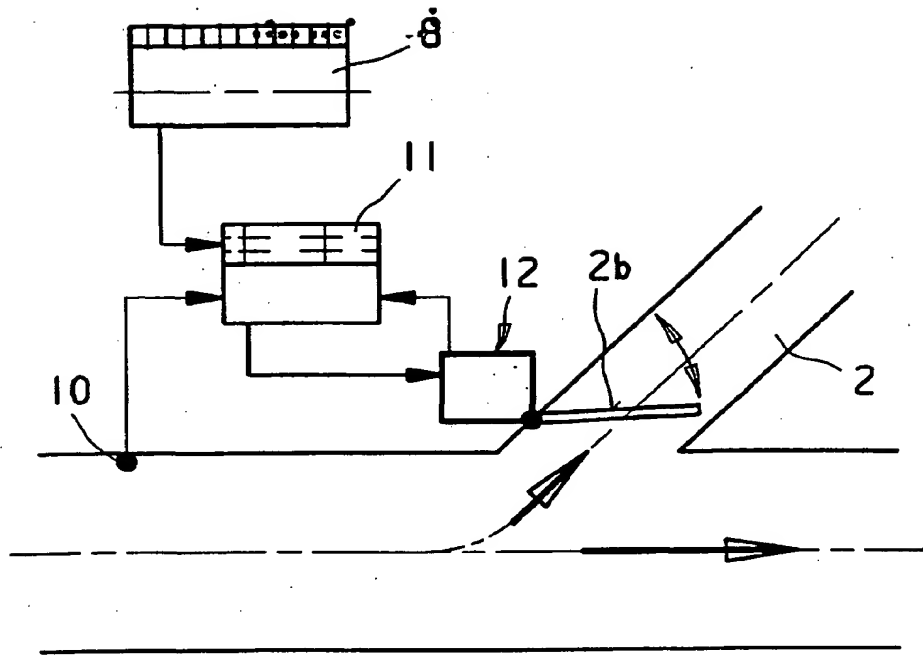
Figur 6



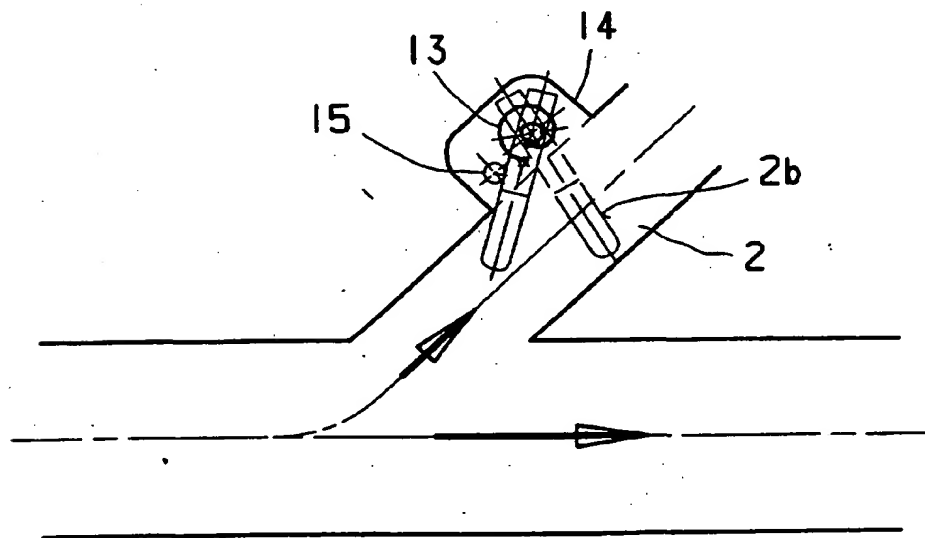
Figur 7



Figur 8



Figur 9



Figur 10